

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131426

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/16

C08K 3/04

C08K 7/06

(21)Application number : 11-310887

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 01.11.1999

(72)Inventor : WADAHARA EISUKE
NAGASHIMA YASUNORI
SAWAOKA RYUJI

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrically conductive resin compositions having a low specific gravity which can give molded articles having high electrical conductivity, mechanical properties (particularly impact strength, rigidity and the like), and quality of external appearance and excellent in moldability (flowability in molding and the like), and molded articles obtained by molding the resin compositions.

SOLUTION: The electrically conductive resin compositions comprising [A] a simple substance substantially consisting of a carbon element, [B] a metal element, and [C] a resin as the constituting elements have 20-10,000 $\mu\text{g/g}$, measured by the ICP emission spectrochemical analysis or the atomic absorption spectrochemical analysis, of constituting element [B], and the molded articles are obtained by molding the resin compositions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131426

(P2001-131426A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 K 3/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		7/06	
7/06		C 0 8 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-310887

(22) 出願日 平成11年11月1日 (1999. 11. 1)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 和田原 英輔

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 長嶋 泰憲

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 澤岡 竜治

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂組成物およびその成形品

(57) 【要約】

【課題】 高い導電性、力学的特性（特に衝撃強度、剛性など）、外観品位を有する成形品を得ることができ、かつ成形性（成形時の流動性など）に優れた低比重の導電性樹脂組成物およびそれにより成形された成形品を提供する。

【解決手段】 少なくとも次の構成要素 [A]、

[B]、[C] からなる導電性樹脂組成物において、I C P 発光分光分析法または原子吸光分析法により測定された該構成要素 [B] が、20～10000 $\mu\text{g/g}$ の範囲であることを特徴とする導電性樹脂組成物、およびそれにより成形された成形品。

[A]：実質上炭素元素のみからなる単体

[B]：金属元素

[C]：樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも次の構成要素[A]、[B]、[C]からなる導電性樹脂組成物において、ICP発光分光分析法または原子吸光分析法により測定された該構成要素[B]が、20～10000 $\mu\text{g/g}$ の範囲であることを特徴とする導電性樹脂組成物。

【A】：実質上炭素元素のみからなる単体

【B】：金属元素

【C】：樹脂

【請求項2】 導電性樹脂組成物を100重量%とした場合、該構成要素[A]が2～50重量%の範囲で配合されている請求項1に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項3】 該構成要素[A]が、炭素繊維、カーボンブラック、カーボン粉末、黒鉛粉末から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項4】 該カーボンブラックまたはカーボン粉末が、少なくとも次の条件[CB1]および/または、[CB2]を満たす請求項3に記載の導電性樹脂組成物。

[CB1]：ラマン散乱強度比 I_2/I_1 が、0.4～0.8の範囲である。

[CB2]：ラマン散乱強度比 I_2/I_1 が、0.4～0.7の範囲である。

I_1 ：ラマンシフト1360 cm^{-1} 付近に現れるラマン散乱強度の極大値

I_2 ：ラマンシフト1480 cm^{-1} 付近に現れるラマン散乱強度の極小値

I_3 ：ラマンシフト1580 cm^{-1} 付近に現れるラマン散乱強度の極大値

【請求項5】 該構成要素[B]が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、3B族元素、4B族元素、5B族元素から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項6】 該アルカリ金属がリチウム、ナトリウム、カリウムから選ばれる少なくとも1種であり、該アルカリ土類金属がマグネシウム、カルシウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種であり、該遷移金属がニッケル、チタン、銅、銀から選ばれる少なくとも1種であり、3B族元素がアルミニウムであり、4B族元素がケイ素、錫であり、5B族元素がヒ素、アンチモン、ビスマスから選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項7】 該構成要素[B]が、金属および/またはは金属合金、ハロゲン化金属、酸化金属、脂肪酸金属塩から選ばれる少なくとも1種の形態により配合されている請求項1～6のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項8】 該構成要素[B]が、粒子状またはフレーク状の形態により配合されている請求項1～7のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項9】 該構成要素[C]が、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂もしくは液晶性樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂である請求項1～8に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項10】 2～26mmの範囲内の長さである長繊維ベレットの形態を有する請求項1～9のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の導電性樹脂組成物が、射出成形にて成形されてなる導電性成形品。

【請求項12】 体積固有抵抗値が100 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項11に記載の導電性成形品。

【請求項13】 比重が1～1.7である請求項11または12に記載の導電性成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い導電性、力学的特性、成形性、外観品位を兼ね備えた低比重の導電性樹脂組成物、およびそれから得られた成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、樹脂にカーボンやグラファイト（例えば炭素繊維やカーボンブラックなど）などを配合することによって、所望の導電性を有する導電性樹脂組成物の製造が行われている。これに対して近年、更に高い導電性を得るために、カーボンやグラファイトなどの配合量の増量、複数のカーボンやグラファイトの併用、あるいはカーボンやグラファイトと金属とを併用するなどの各種試みが行われてきた。

【0003】前述のカーボンやグラファイトなどの増量による高導電化においては、組成物が高粘度化するという問題点が挙げられ、例えば特開平7-330987号公報で、各種のカーボンブラックを物理的に大量に配合する技術が提案されている。しかし、前記技術等においては、高粘度化の問題の解消についてはある程度の効果が認められるものの、特に衝撃強度などの力学的特性の大幅な低下、更には成形品の外観品位をも損なうといった問題が生じる場合がほとんどであった。

【0004】また、前述の複数のカーボンやグラファイトの併用による高導電化としては、炭素繊維とカーボンブラックを併用する技術が例として挙げられ、例えば特開昭59-217395号公報、特公平3-44583号公報、特開平6-240049号公報、特公平8-19256号公報、特開平9-87417号公報などで提案されている。しかし、これらの提案のいずれも、やはり成形時の流動性の大幅な低下などの問題が生じるため、高い導電性と成形性とを同時に満足させるものではなかった。

【0005】更に、前述のカーボンやグラファイトと金

属との併用による高導電化としては、炭素繊維と金属繊維や金属被覆繊維とを併用する技術が例として挙げられ、例えば特開昭60-260651号公報、特開平4-279638号公報、特開平4-321298号公報などで提案されている。しかし、金属繊維や金属被覆繊維の配合は、結果的に多くの金属を組成物中に配合することになり、導電性樹脂組成物のいたずらな高比重化、高コスト化を招き、更には衝撃強度などの力学的特性の大幅な低下を招くといった問題が生じるため、やはり高い導電性と力学的特性とを同時に満足させるものではな

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、高い導電性、力学的特性（特に衝撃強度、剛性など）、外観品位を有する成形品を得ることができ、かつ成形性（成形時の流動性など）に優れた低比重の導電性樹脂組成物およびそれにより成形された成形品を提供せんとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。即ち、本発明の導電性樹脂組成物は、少なくとも次の構成要素【A】、【B】、【C】からなり、ICP発光分光分析法または原子吸光分析法により測定された該構成要素【B】が、 $20 \sim 10000 \mu\text{g/g}$ の範囲であることを特徴とする。

【A】：実質上炭素元素のみからなる単体

【B】：金属元素

【C】：樹脂

また、本発明の導電性成形品は、上記導電性樹脂組成物により成形されてなることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0009】まず、本発明の構成要素【A】とは、実質上炭素元素のみからなる単体である。本発明の構成要素【A】は、本発明の導電性樹脂組成物100重量%に対して2～50重量%の範囲で配合されていることが好ましい。構成要素【A】が2重量%未満であると、所望の導電性が得にくく、50重量%を越えると、成形時の流動性が低下し、薄肉成形性に劣る。より好ましくは5～45重量%であり、更に好ましくは10～40重量%である。とりわけ15～30重量%であるのが好ましい。

【0010】例えば炭素繊維、黒鉛繊維、カーボンブラック、カーボン粉末、黒鉛粉末、黒鉛微細粉末、鱗片状黒鉛、膨張黒鉛などが挙げられ、これらを単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。実質上炭素原子のみからなるとは、特に限定されるものではないが、文字通りの純粋な炭素元素のみよりなる単体が含まれることは勿論、化学結合している炭素元素以外の原子（例えば

窒素元素や水素元素など）が12重量%以下（好ましくは10重量%以下、更に好ましくは7重量%以下）である炭素単体も含まれる。

【0011】かかる炭素繊維や黒鉛繊維（以下、両者をまとめて炭素繊維と記する場合がある）としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）系、ビッチ（等方性、メソフェーズなど）系、セルロース（ビスコースレーヨンなど）系、気相成長系等の炭素繊維を挙げることができる。これらの中でも、強度と弾性率などの力学的特性と価格とのバランスに優れたPAN系炭素繊維が好ましい。

【0012】本発明で使用する炭素繊維としては、広角X線回折法により測定された結晶サイズ（以下、 L_c と記す）が、1～4nmの範囲であることが好ましい。 L_c が1nm未満である場合、炭素繊維の炭化もしくは黒鉛化が十分ではなく、炭素繊維自体の導電性が低くなる。このことに起因して、得られた成形品の導電性が劣る場合があるため好ましくない。一方、 L_c が4nmを越える場合、炭素繊維の炭化もしくは黒鉛化は十分であり、炭素繊維自体の導電性には優れたものの脆く繊維折損しやすくなる。このことに起因して、成形品中の繊維長さが短くなり、高い導電性が期待できないため好ましくない。より好ましくは1.3～3.5nmの範囲であり、さらに好ましくは1.6～3nmの範囲である。とりわけ好ましくは1.8～2.5nmの範囲であるものがよい。なお、広角X線回折法による L_c の測定は、日本学術振興会第117委員会、炭素、36、p25（1963）に記載された方法にて行った。

【0013】かかる炭素繊維としては、X線光電子分光法により測定される炭素繊維表面の酸素（O）と炭素（C）の原子数の比である表面官能基量（O/C）が、0.02～0.2の範囲であるのが好ましい。（O/C）が0.02より小さいことは、炭素繊維表面に樹脂との接着に寄与するような官能基が非常に少ないことを意味する。炭素繊維と樹脂との接着性が劣ると、所望の力学的特性が得られないため好ましくない。逆に（O/C）が0.2より大きいことは、炭素繊維表面の酸性水溶液、もしくはアルカリ水溶液での電解処理などによる表面処理が必要以上に行われており、炭素や黒鉛の結晶構造が破壊されて、炭素繊維表面に脆弱層が形成されていることを意味する。この場合、炭素繊維同士が接触した接触抵抗が高くなり、成形品に高い導電性が期待できないため好ましくない。

【0014】更に、（O/C）を0.02～0.2の範囲にすることは、成形品中の炭素繊維の分散性など、炭素繊維と樹脂との接着性以外にも好ましい効果をもたらす。より好ましい（O/C）は0.03～0.17の範囲であり、さらに好ましくは0.04～0.15の範囲である。とりわけ0.05～0.13の範囲が好ましい。

【0015】表面官能基(O/C)は、X線光電子分光法により次のような手順によって測定した。なお、本発明では島津製作所(株)製ESCA-750を用いて測定を行い、前記感度補正値は2.85であった。

【0016】(1)まず、サイジング剤などを溶媒で除去した炭素繊維を銅製の試料支持台上に拵げて並べた後、光電子脱出角度を90°とし、X線源としてMgK α 1、2を用い、試料チャンパー中を 1×10^{-8} Torrに保つ。

【0017】(2)測定時の帯電に伴うピークの補正としてC_{1s}の主ピークの運動エネルギー値B. E.を284.6eVに合わせる。C_{1s}ピーク面積は、282~296eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。O_{1s}ピーク面積は、528~540eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。

【0018】(3)ここで表面官能基量(O/C)とは、前記O_{1s}ピーク面積とC_{1s}ピーク面積の比から、装置固有の感度補正値を用いて原子数比として算出する。

【0019】かかる炭素繊維は、表面官能基(O/C)が0.02~0.2の範囲であれば、炭素繊維は酸性水溶液中もしくはアルカリ水溶液中での電解処理が施されていてもよいが、より(O/C)を好ましい範囲に制御しやすい酸性水溶液中で電解処理されているのが好ましい。使用される好ましい酸性水溶液としては、水溶液中で酸性を示すものであればよく、例えば硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、炭酸などの無機酸、酢酸、酪酸、シュウ酸、アクリル酸、マレイン酸などの有機酸、または硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウムなどの塩などが挙げられる。中でも、強い酸性を示す硫酸、硝酸が好ましい。

【0020】また、本発明で使用する炭素繊維としては、引張破断伸度は少なくとも1.5%以上の炭素繊維がよい。引張破断伸度が1.5%未満である場合、本発明の導電性樹脂組成物を用いた成形材料の製造工程(特に樹脂含浸工程)や成形工程で炭素繊維が切断されやすく、成形材料中、およびその成形品中の炭素繊維長さを大きくすることができないため、高い導電性、力学的特性に劣るだけでなく、成形材料の高い生産性が達成できない。前記問題を解決するためには、引張破断伸度が1.5%以上、より好ましくは引張破断伸度が1.7%以上、更に好ましくは引張破断伸度が1.9%以上の炭素繊維を用いるのがよい。本発明で使用する炭素繊維の引張破断伸度に上限はないが、一般的には5%未満である。

【0021】これら炭素繊維の平均単繊維直径は1~20 μ mであることが好ましく、3~17 μ mであることがより好ましく、4~12 μ mであることが更に好ましい。平均繊維直径が1 μ m未満では、樹脂の炭素繊維束中への含浸が困難となり、成形品中での炭素繊維の分散性に劣るなどの問題を生じる場合がある。一方、平均繊維

直径が20 μ mを超えると、炭素繊維の力学的特性に劣り、所望の導電化効果や補強効果が得られない。

【0022】かかるPAN系炭素繊維の紡糸方法としては、湿式紡糸、乾湿式紡糸などが挙げられ、所望の特性により任意の紡糸方法を選択することができる。接着性が低い構成要素[C](例えば不飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂など)と組み合わせる使用する場合には、繊維表面のフィブリル形状によるアンカー効果が期待できる湿式紡糸によるものが好ましく、接着性が高い構成要素[C](例えばエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂など)と組み合わせる使用の場合には、より高い力学的特性(引張強度、衝撃強度など)を発現することが期待できる乾湿式紡糸によるものが好ましい。

【0023】かかる気相成長炭素繊維とは、気相で結晶を成長させる製造方法により得られる炭素繊維もしくは黒鉛繊維を指し、針状やコイル状の形態など任意の形態をとることができる。かかる製造方法としては、例えば特開平5-221622号公報などに開示されているように、ベンゼン、メタン、一酸化炭素などの炭素化合物と、触媒であるフェロセン、メタロセンなどの鉄系、ニッケル系の有機遷移金属化合物とを水素などのキャリアガス中で高温焼成(一般的には800~1300℃)する方法が例として挙げられる。これら気相成長炭素繊維は、アスペクト比が5~1000の範囲であり、かつ平均単繊維直径が0.01~1 μ mの範囲、好ましくは0.1~0.5 μ mの範囲であると、その導電性付与効果が高いため好ましい。

【0024】また、かかるカーボンブラックやカーボン粉末(以下、両者をまとめてカーボンブラックと記する場合がある)としては、少なくとも次の条件[CB1]、[CB2]のいずれか、もしくは両方を満たすカーボンブラックを選択して使用するのが好ましい。

[CB1]:ラマン散乱強度比 I_2/I_1 が、0.4~0.8の範囲である。

[CB2]:ラマン散乱強度比 I_2/I_3 が、0.4~0.7の範囲である。

I_1 :ラマンシフト1360 cm^{-1} 付近に現れるラマン散乱強度の極大値

I_2 :ラマンシフト1480 cm^{-1} 付近に現れるラマン散乱強度の極小値

I_3 :ラマンシフト1580 cm^{-1} 付近に現れるラマン散乱強度の極大値

なお、前記 I_1 、 I_2 、 I_3 は、ベースライン補正後のラマン散乱強度についてのものである。上記ベースライン補正とは、600 cm^{-1} ~2200 cm^{-1} のラマンシフト範囲において、ラマンスペクトルのベースラインを直線近似し、その近似直線からの距離をラマン散乱強度とし、測定時のベースラインの傾きを補正する操作のことをいう。

【0025】かかる特定なラマンスペクトルを有するカーボンブラックを使用した場合、特異的に高い力学的特性、導電性、薄肉成形性（特に成形時の流動性）、および外観品位を兼ね備えた導電性樹脂組成物を得ることができるため好ましい。

【0026】かかるカーボンブラックとしては、その一つの実施例である条件【CB1】は、 I_2/I_1 が、0.4~0.8であるが、望ましくは0.5~0.7、さらに望ましくは0.65~0.75の範囲にあるものを使用するのがよい。とりわけ好ましくは0.66~0.71の範囲である。すなわち、この I_2/I_1 が、0.4~0.8の範囲外のカーボンブラックを用いた場合には、高い力学的特性、導電性はある程度達成できるものの、薄肉成形性（成形時の流動性）、外観品位に著しく劣るものとなり、導電性と薄肉成形性と外観品位とを兼ね備えた導電性樹脂組成物が得られない。特に、 I_2/I_1 が0.4未満であるカーボンブラックの場合は、導電性はともかく、成形時の流動性が大きく劣るものとなる。

【0027】また、本発明で使用するカーボンブラックとしての別の選択方法の一つである条件【CB2】は、 I_2/I_1 が、0.4~0.7、好ましくは0.5~0.67、更に好ましくは0.56~0.65の範囲にあるカーボンブラックを選択して使用するのがよい。とりわけ好ましくは0.57~0.61の範囲である。

【0028】かかるカーボンブラック、つまり I_2/I_1 が、0.4~0.7の範囲にあるカーボンブラックと、その範囲外のカーボンブラックとの効果的な違いは、前記方法で選択したものの場合と同様であり、該範囲外のものは、高い導電性はある程度達成できるものの、成形時の流動性に著しく劣り、導電性と薄肉成形性を兼ね備えた導電性樹脂組成物が得られない。流動性において、該範囲内のものに比して、範囲外の場合には極めて低い流動性を示す点で、更に流動性にシビアな性質を示すカーボンブラックを選ぶことができる。

【0029】ラマンスペクトルの測定法は、レーザーラマン分光法により測定する。ラマンスペクトルの測定は、樹脂に配合する前のカーボンブラックから測定してもよいし、樹脂組成物、もしくはその成形品中からカーボンブラックを分離した後に測定してもよい。前者から測定する場合は、マクロラマン（レーザースポット径が100 μ m程度）、後者から測定する場合は、顕微ラマン（レーザースポット径が5 μ m程度）にて測定を行うのが好ましい。本発明では、JobinYvon社製Ramanoor T-64000を用いて測定を行った。

【0030】成形品からのカーボンブラックの分離は、配合物の比重差を利用して行うのがよい。かかるカーボンブラックの分離手法の具体的手段の一例を以下に記述する。

【0031】まず、樹脂成形品をカーボンブラックを侵さずに樹脂を溶解する溶媒に浸漬し、完全に樹脂を溶解させる。その後、5000rpmにて30分間遠心分離を行い、更に遠心分離後の上澄み液を30000rpmにて30分間超遠心分離を行う。超遠心分離後の上澄み液を、PTFEフィルター（0.2 μ m）などで濾過することによりカーボンブラックを分離する。この場合のラマンスペクトルの測定は、顕微ラマンにより上記分離による回収物中の黒色微粒子部分について行うのが好ましい。なお、上述の分離した場合のカーボンブラックのラマンスペクトルは、PTFEフィルターなどのラマンスペクトルを差し引いたものを指す。

【0032】かかるカーボンブラックは、上述の各条件の範囲であるカーボンブラックであれば種類は特に限定されず、例えば、ファーネスブラック（原料油を高温炉で燃焼させて製造）、アセチレンブラック（アセチレンガスの発熱分解により製造）、サーマルブラック、チャンネルブラック等を使用することができ、これらを2種類以上ブレンドしたカーボンブラックでもよい。供給・価格の面から、生産量が多く低価格であるファーネスブラックが好ましい。

【0033】本発明で使用するカーボンブラックの配合率は、導電性樹脂組成物全量を100重量%とした場合、0.5~10重量%が好ましく、より好ましくは0.5~8重量%、更に好ましくは1~7重量%である。カーボンブラックの配合率が該範囲を超えて少なすぎたり、多すぎたりする場合、成形品における導電性、成形性、かつ衝撃強度などの力学的特性のバランスのとれた材料が得られないので好ましくない。

【0034】かかるグラファイトとしては、鱗片状、膨張粒子状、塊状粒子状、粉末状、微細粉末状など任意の形状をとることができるが、それらの中でも導電性付与効果の面から微細粉末状であるのが好ましい。かかる微細粉末状のグラファイトとしては、鱗片状、塊状粒子状などの任意のグラファイトを、例えば機械粉碎法（例えばスタンプミル、ボールミル、渦流ミル、カージミル、ピンミル、ジェットミルなど）で微粉碎したものや、メソカーボンマイクロビーズを前駆体としてそれを黒鉛化したものなどを例として挙げることができる。

【0035】また、かかるグラファイトは、天然型であっても人造型であってもよく、特に人造型の場合、例えばピッチ系（等方性、メソフェーズなど）などの前駆体を任意に使用することができるが、その中でも導電性付与効果の面からメソフェーズピッチから得られるグラファイトが好ましい。

【0036】上述のカーボンやグラファイトの中で、好ましい構成要素【A】としては、導電性付与効果、力学的特性の補強効果、価格などの総合的なバランスから、炭素繊維、黒鉛繊維、カーボンブラック、カーボン粉末が挙げられる。

【0037】更に高い導電性を達成するためには、これらカーボンやグラファイトを併用するのが好ましい。この併用により、これらのサイズ（繊維長さ、繊維直径、粒子径など）を段階的に広い範囲にわたって分布させることにより、これら導電体のネットワークをより効率的に形成させることができる。このカーボンやグラファイトの併用の好ましい例としては、繊維状のものと粒子状のものとの併用が挙げられ、より具体的には炭素繊維や黒鉛繊維とカーボンブラックやカーボン粉末や黒鉛粉末との併用が、構成要素[A]のサイズを段階的により広い範囲にわたって分布させることができるため好ましい。この併用例における大きいサイズの構成要素[A]としては繊維状の炭素繊維、小さいサイズの構成要素[A]としてはミルド状の炭素繊維、カーボンブラック、カーボン粉末、黒鉛粉末がそれに相当する。尚、特に限定されるわけではないが、ここでいう大きいサイズとは1 μ m～26mm（より好ましくは5 μ m～15mm、更に好ましくは15 μ m～10mm）の範囲であり、アスペクト比としては10～5000（より好ましくは15～3000、更に好ましくは20～1000）の範囲である。また、小さいサイズとは1nm～500 μ m（より好ましくは10nm～100 μ m、更に好ましくは20nm～50 μ m）の範囲である。とりわけ好ましい併用例としては、繊維状の炭素繊維とカーボンブラックとの併用、繊維状のPAN系炭素繊維と気相成長炭素繊維とカーボンブラックとの併用が挙げられる。

【0038】また、前述の様にカーボンやグラファイトを2種類以上併用して、それらのサイズを段階的に広い範囲にわたって分布させる場合、大きなサイズの構成要素[A]は2～40重量%の範囲、小さなサイズの構成要素[A]は0.1～10重量%の範囲、更に小さなサイズの構成要素[A]を併用する場合は0.1～10重量%の範囲で配合するのが好ましい。更に好ましくは、大きなサイズの構成要素[A]は5～30重量%の範囲、小さなサイズの構成要素[A]は1～8重量%の範囲、更に小さなサイズの構成要素[A]を併用する場合は1～8重量%の範囲で配合するのがよい。

【0039】かかる構成要素[A]は、表面処理剤で表面処理がしてあっても、無処理でもよい。表面処理剤としては、例えば、ステアリン酸などの飽和高級脂肪酸、オレイン酸などの不飽和高級脂肪酸、そのアルカリ金属塩、構成要素[C]や変性した構成要素[C]、構成要素[C]と親和性（好ましくは溶解度パラメーターの差の絶対値が0～6の範囲）を有する高分子などが挙げられる。また、樹脂との接着性向上のために、シラン系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、ウレタン系、アミド系などの高極性樹脂で表面処理してもよく、集束のために、アクリル系樹脂（例えばスチレン/アクリル酸、エチレン/メタクリル酸、スチレン/メチルメタクリレートなどの共

重合樹脂）、スチレン系樹脂（例えばスチレン/ブタジエンなどの共重合樹脂）、フェノール系樹脂（例えばフェノールノボラック、クレゾールノボラック、オクチルフェノール、フェニルフェノール、ナフトールノボラック、フェノールアララルキル、ナフトールアララルキル、アルキルベンゼン変性フェノール、カシュー変性フェノール、テルペン変性フェノールなど）、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、液晶性樹脂、アルコールまたは水可溶性樹脂、あるいは最も配合量の多い樹脂よりも低分子量である樹脂から選ばれる少なくとも1種類などで表面処理されていてもよい。表面処理剤の表面処理量は、構成要素[A]100重量部当たり0.1～10重量部が好ましく、0.5～5重量部がより好ましい。

【0040】次に、本発明の構成要素[B]とは、20～10000 μ g/gの範囲で配合された金属元素である。ここでいう金属元素とは、金属結合状態である場合も、酸素やハロゲン原子等の原子や、その他無機性乃至は有機性の原子団とイオン結合、配位結合あるいは共有結合している場合も、いずれの場合も含む。かかる金属元素の配合量は、ICP発光分光分析法もしくは原子吸光分析法により、樹脂組成物またはその成形品から測定される値である。ここで、上記ICP発光分光分析もしくは原子吸光分析にて定量分析する前に蛍光X線分析を行い、樹脂組成物中もしくは成形品中に存在する元素を分析し、蛍光X線強度からある程度の精度で定量しておく、上述の定量分析の精度が高まるだけでなく、定量分析が迅速に行えるため好ましい。本発明における蛍光X線分析は、樹脂組成物もしくは成形品約3.5gを直径35mmの塩化ビニル製リングに採取して加圧成形した後、固体用試料セルに固定して、真空雰囲気中で直径30mmの円状領域について測定を行った。なお本発明では、理学製自動蛍光X線分析装置RIX3000を用い、X線管球としてはRhを用い、励起電圧50kV、励起電流50mAの条件にて測定した。

【0041】構成要素[B]が20 μ g/g未満である場合には、導電性付与効果が十分でないため本発明の効果が十分に発現しない。また、構成要素[B]が10000 μ g/gを超える場合には、金属の多大な配合により導電性樹脂組成物のいたずらな高比重化、高コスト化を招き、更には衝撃強度などの力学的特性の大幅な低下を招くといった問題が生じる。好ましくは35～5000 μ g/gの範囲であり、より好ましくは70～3000 μ g/gの範囲である。とりわけ150～2000 μ g/gの範囲であるのが好ましい。

【0042】本発明におけるICP発光分光分析は、樹脂組成物もしくは成形品をプラズマリアクターなどにより低温灰化して樹脂成分を除去した残分、もしくは樹脂組成物もしくは成形品の樹脂成分が可溶な溶媒（例えば硝酸、硫酸など）による加熱溶解などにより樹脂成分を除去した残分について、残分が可溶な溶媒（例えば希硝

酸、王水など)にて加熱溶解して可溶性成分を抽出後に冷却、濾過し、濾液を定容として分析を行う。なお本発明では、日立社製ICP発光分光分析装置P-4000形(超音波ネブライザー使用)およびヤマト化学製プラズマリアクターPR41を用いた。

【0043】本発明における構成要素[B]の配合量の測定は、ICP発光分光分析で厳密な定量分析(測定誤差が $5\mu\text{g/g}$ 以下)が可能である限りICP発光分光分析にて行うが、特にICP発光分光分析では厳密な定量分析が困難な場合があるアルカリ金属については、原子吸光分析を併用して定量分析を行い、ICP発光分光分析法か原子吸光分析法かのいずれか測定誤差がより少ない分析法の値を用いるのがよい。本発明における原子吸光分析は、ICP発光分光分析と同様の方法で準備された濾液について定容として分析を行った。なお本発明では、日立社製偏光ゼーマン原子吸光分析装置180-80およびヤマト化学製プラズマリアクターPR41を用いた。

【0044】かかる金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属や、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属や、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タングステン、オスミウム、白金、金などの遷移金属や、アルミニウムなどの3B族元素や、ケイ素、錫、鉛などの4B族元素、ヒ素、アンチモン、ビスマスなどの5B族元素、およびこれら2種類以上の組み合わせた合金や化合物、これらを主成分とする合金や化合物、これらとリンとの化合物などが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。中でも、アルカリ金属、アルカリ土類金属が導電性付与効果が大きいため好ましい。

【0045】上述のアルカリ金属、アルカリ土類金属が高い導電性付与効果を発現するメカニズムのについては現在のところその詳細は明らかになっていないが、そのメカニズムとしては、金属元素の大きさに起因して樹脂中で錯体が形成されにくく、金属イオンとして電荷を移動しやすいことに起因することが考えられる。また、上述のアルカリ金属、アルカリ土類金属が構成要素[A]にインターカレートし、構成要素[A]自体の導電性向上に寄与していることも考えられる。この場合、全体的にインターカレートしていても、部分的にインターカレートしていてもよく、特に構成要素[A]の表面の結晶層間だけにインターカレートしている場合でも、構成要素[A]同士の接触抵抗が低くなることから導電性の向上に寄与することが期待される。ここでインターカレートとは、炭素材料や黒鉛材料中の結晶層間などに金属イオン、金属、金属合金、金属化合物が入り込むことを指

す。

【0046】かかるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが好ましく、とりわけリチウム、ナトリウムが導電性付与効果に優れるため好ましい。また、かかるアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウムが好ましく、とりわけマグネシウムが好ましい。

【0047】また、かかる金属としては、遷移金属や3B、4B、5B族元素であってもよい。上述の遷移金属や3B、4B、5B族元素が優れた導電性付与効果を発現するメカニズムについても現在のところその詳細は明らかになっていないが、そのメカニズムはアルカリ金属、アルカリ土類金属のものとは異なり、金属イオンというよりはむしろ金属や金属合金や金属化合物として安定して存在しやすいため、金属や金属合金や金属化合物として安定して電荷移動しやすいことに起因することが考えられる。また、上述の遷移金属、3B、4B、5B族元素が構成要素[A]にインターカレートし、構成要素[A]自体の導電性向上に寄与していることも考えられる。この場合、全体的にインターカレートしていても、部分的にインターカレートしていてもよく、特に構成要素[A]の表面の結晶層間だけにインターカレートしている場合でも、構成要素[A]同士の接触抵抗が低くなることから導電性の向上に寄与することが期待される。

【0048】かかる遷移金属としては、チタン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、銀が導電性付与効果に優れるため好ましい。とりわけニッケル、チタン、銅、銀が好ましい。また3B族元素としてはアルミニウム、4B族元素としてはケイ素、錫、5B族元素としてはヒ素、アンチモン、ビスマスが好ましく、とりわけアルミニウム、錫、アンチモンが好ましい。

【0049】かかる金属元素は、例えば金属(金属結合を形成している単体状態)および/または金属合金や、例えば水素化金属、ハロゲン化金属(フッ化金属、塩化金属、臭素化金属、ヨウ素化金属)、酸化金属、硫化金属、窒化金属、水酸化金属、無機酸(硫酸、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硝酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、炭酸、炭酸水素、アンモニアなど)金属塩、有機酸(酢酸、酪酸、シュウ酸、アクリル酸、マレイン酸、安息香酸など)金属塩、脂肪酸(ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、モンタン酸、メリシン酸など)金属塩などの金属化合物など、任意の形態にて導電性樹脂組成物に配合することができるが、それらの中でも金属および/または金属合金、塩化金属、脂肪酸金属塩から選ばれた少なくとも1種の形態により配合されているのが好ましい。

【0050】特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属は、塩化金属、フッ化金属、脂肪酸金属塩などの形態に

より配合されていると容易に樹脂中で金属イオンとなりやすい、または構成要素〔A〕の結晶層間にインターカレートしやすいため好ましい。また、遷移金属または3B、4B、5B族元素は、金属または金属合金、ハロゲン化金属（とりわけ好ましくは塩化金属）、フッ化金属などの形態により配合されているのが、樹脂中で安定した導電体として存在できる、または構成要素〔A〕の結晶層間にインターカレートしやすいため好ましい。

【0051】特に金属、金属合金または金属化合物は形状に特に制限はなく、粒子状、フレーク状、リボン状などの任意の形状をとることができる。その中でも導電性付与効果の面から、粒子状および／またはフレーク状であるのが好ましい。特に粒子状である場合、球状粉、粒状粉、樹枝状粉、片状粉、角状粉、海綿状粉、不規則型粉などの任意の形状をとることができるが、中でも樹枝状粉、片状粉、角状粉が導電性付与効果、加工コスト抑制効果に優れるため好ましい。また、サイズは特に限定されるものではないが、1 μ m～3mmであることが好ましく、3 μ m～500 μ mであることがより好ましく、5 μ m～300 μ mであることが特に好ましい。前記下限値を下回ると導電性付与効果に劣りだけでなく成形性にも悪影響を及ぼすため好ましくない。また、前記上限値を上回ると導電性付与効果に劣るため好ましくない。尚サイズの定量方法としては、走査型または透過型電子顕微鏡（場合によっては光学顕微鏡）にて観察される少なくとも500個以上のものの平均値を算出する方法が、好ましい例として挙げられる。

【0052】これら金属、金属合金または金属化合物の粒子、フレークは、例えば機械粉碎法（例えばスタンブミル、ボールミル、渦流ミル、カージグミル、ピンミル、ジェットミルなど）、湿式や乾式の電解法、ガスや固体の還元法、塩化物や酸化物や水素化物の熱分解法、カーボニル法、蒸発・凝着法、アマルガム法、アトマイズ法、噴霧法、回転電極法、水素化脱水素法およびこれらの組み合わせなどの任意の方法によって製造されるが、中でも製造する金属元素の種類に制約を受けない機械粉碎法、安価に特定の金属元素を得られる電解法などの製造方法が好ましい。

【0053】更に、本発明の構成要素〔C〕とは樹脂であり、熱可塑性、熱硬化性のどちらでも使用することができる。熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール（レゾール型など）、ユリア・メラミンポリイミド等や、これらの共重合体、変性体、および、2種類以上ブレンドした樹脂なども使用することができる。

【0054】構成要素〔C〕としては、耐衝撃性に優れ、かつ、生産性の高いプレス成形や射出成形が可能な熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、液晶ポリエステル等のポリエステルや、ポリ

エチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂の他や、ポリオキシメチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリメチレンメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、フェノール（ノボラック型など）等や、これらの共重合体、変性体、および2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。また、更に耐衝撃性向上のために、上記樹脂にエラストマー、もしくは、ゴム成分を添加した樹脂であってもよい。構成要素〔C〕としては、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂もしくは液晶性樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂がより好ましい。

【0055】本発明における熱可塑性樹脂としては、結晶性の熱可塑性樹脂（以下、結晶性樹脂と呼ぶ）よりも、非晶性の熱可塑性樹脂（以下、非晶性樹脂と呼ぶ）の方が本発明の効果を最大限に利用できる場合が多い。一般的に非晶性樹脂は、結晶性樹脂より寸法安定性に優れ、耐衝撃性にも優れるものの、溶融粘度が高いため、高い導電性を得るために必要な量の構成要素〔A〕を単に配合すると、成形性に著しく劣るのが一般的であった。しかし、本発明の導電性樹脂組成物において、熱可塑性樹脂として非晶性樹脂を使用した場合、構成要素〔B〕を構成要素〔A〕と併用することにより、構成要素〔A〕の配合量を低減することができ、上記の成形性の問題を大幅に改善することができるだけでなく、コストをも改善でき、本発明の効果が最大限に発現される。

【0056】前記非晶性樹脂としては、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、もしくはポリフェニレンエーテル樹脂の少なくとも1種類が配合されていることが好ましい。

【0057】かかるスチレン系樹脂とは、スチレンおよび／またはその誘導体（これらを総称して芳香族ビニル系単量体と称する場合がある）から生成した単位を含有するものである。

【0058】かかるスチレン系樹脂としては、スチレン系（共）重合体、ゴム強化スチレン（共）重合体が挙げられる。スチレン系（共）重合体としては芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上を重合した重合体、芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上とそれと共重合可能な単量体の1種または2種以上を共重合した共重合体が挙げられる。ゴム強化スチレン（共）重合体としては、ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上をグラフト重合したゴム強化グラフト重合体、ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上とそれと共重合可能な単量体の1種または2種以上

をグラフト共重合したグラフト共重合体が挙げられる。

【0059】上記芳香族ビニル系単量体と共重合可能な単量体としては、(メタ)アクリル酸エステル、シアン化ビニルなどが挙げられる。かかる(メタ)アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられるが、メタクリル酸メチルが好ましく用いられる。また、かかるシアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

【0060】上記ゴム状重合体としては、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム(NBR)などのジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴムおよびエチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体ゴム(EPDM)などのポリオレフィン系ゴムが挙げられ、なかでもポリブタジエン、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体ゴム(EPDM)が好ましく用いられる。

【0061】本発明において好ましいスチレン系樹脂としては、PS(ポリスチレン)等のスチレン系重合体、HIPS(高衝撃ポリスチレン)等のゴム強化スチレン系重合体、AS(アクリロニトリル/スチレン共重合体)等のスチレン系共重合体、AES(アクリロニトリル/エチレン・プロピレン・非共役ジエンゴム/スチレン共重合体)、ABS(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体)、MBS(メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体)、ASA(アクリロニトリル/スチレン/アクリルゴム共重合体)などのゴム強化(共)重合体等が挙げられ、なかでも特にPS(ポリスチレン)等のスチレン系重合体、AS(アクリロニトリル/スチレン共重合体)等のスチレン系共重合体、ABS(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体)、ASA(アクリロニトリル/スチレン/アクリルゴム共重合体)が好ましい。

【0062】かかるポリカーボネート樹脂としては、芳香族二価フェノール系化合物とホスゲンまたは炭酸ジエステルとを反応させることにより得られる粘度平均分子量が10000~1000000の範囲の芳香族ホモまたはコポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0063】ここでいう二価フェノール系化合物の具体例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ

ンおよび1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが挙げられ、これらは単独あるいは混合物として使用することができる。

【0064】かかるポリフェニレンエーテル系樹脂としては、クロロホルム中、30℃で測定した固有粘度が0.01~0.8dl/gの重合体が好ましく用いられる。具体的には、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、2,6-ジメチルフェノール/2,4,6-トリメチルフェノール共重合体、2,6-ジメチルフェノール/2,3,6-トリエチルフェノール共重合体などを例として挙げる事ができる。

【0065】これら非晶性樹脂は2種以上を併用してもよく、具体的には、ABS樹脂またはASA樹脂またはAS樹脂とポリカーボネート樹脂との組み合わせ、ポリフェニレンエーテル樹脂とPS樹脂またはHIPS樹脂との組み合わせ、ポリカーボネート樹脂とPS樹脂またはHIPS樹脂との組み合わせなどの例を好ましく挙げる事ができる。

【0066】また、その他の特性、例えば耐薬品性、成形時の流動性などを付与させるためにこれら非晶性樹脂、または2種類以上の非晶性樹脂を併用したものの一部(通常、樹脂成分の70重量%以下、好ましくは60重量%以下、特に好ましくは50重量%以下)を結晶性樹脂に置き換えることが可能である。このような結晶性樹脂としては、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、液晶性樹脂などが挙げられ、具体的には、ポリカーボネート樹脂またはポリカーボネート樹脂とABS樹脂との組み合わせまたはポリカーボネート樹脂とASA樹脂との組み合わせとポリブチレンテレフタレートおよび/またはポリエチレンテレフタレートとの組み合わせ、ABS樹脂とナイロン6および/またはナイロン66および/または芳香族含有ポリアミド樹脂との組み合わせ、ポリカーボネート樹脂とナイロン6および/またはナイロン66との組み合わせ、ポリカーボネート樹脂またはポリカーボネート樹脂とABS樹脂との組み合わせまたはポリカーボネート樹脂とASA樹脂との組み合わせと液晶性樹脂との組み合わせ、ポリフェニレンエーテル樹脂とナイロン6および/またはナイロン66との組み合わせ、ポリフェニレンエーテル樹脂と液晶性樹脂との組み合わせなどの例を好ましく挙げる事ができる。

【0067】一方、結晶性樹脂を使用した場合にも、成形品中での構成要素[A]、[B]の更なる分散性向上と、導電性樹脂組成物から得られる成形材料の更なる生産性の向上を達成することができる。前記結晶性樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、液晶性樹脂の少なくとも1種類が配合されていることが好ましい。これら結晶性樹脂は2種以上を併用してもよく、具体的には、ポリアミド樹脂と液晶性樹

脂との組み合わせ、ポリエステル樹脂と液晶性樹脂との組み合わせ、ポリプロピレン樹脂と液晶性樹脂との組み合わせなどの例を好ましく挙げることができる。

【0068】なお、本発明における液晶性樹脂とは、熔融時に異方性を形成し得る樹脂であり、液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミド、液晶ポリカーボネート、液晶ポリエステルエラストマーなどが挙げられ、中でも液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミドなどが好ましく用いられる。とりわけ好ましい液晶性樹脂としては、液晶ポリエステルが挙げられる。

【0069】本発明における結晶性の熱可塑性樹脂として、特に好ましくは構成要素【A】との界面接着性の面から、ポリアミド樹脂を使用するのがよい。本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、150℃以上の融点を有する上に、耐熱性や強度に優れたナイロン樹脂であり、具体的な例としてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン9T、ナイロン66/6T、ナイロン6T/6、ナイロン6I/6、ナイロン66/6T、ナイロン66/6I、ナイロン12/6T、ナイロン66/6T/6I、ナイロン6T/6I、ナイロン6T/M5T、ナイロンXD6、およびこれらの混合物ないし共重合体などを好ましく使用することができる。

【0070】また、特性（特に耐衝撃性）改良の必要性に応じて、無水マレイン酸などによる酸変性オレフィン系重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマーなどのエラストマーから選ばれる1種または2種以上の混合物を添加して、所望の特性をさらに付与した樹脂も使用することもできる。

【0071】これらのポリアミド樹脂の重合度に関しては、特に制限はないが、薄肉成形品を得るために成形時の流動性に優れるものがよく、硫酸相対粘度 η_r が1.5~2.7の範囲であるポリアミド樹脂が好ましい。 η_r が2.7を超える場合は成形時の流動性に劣り、成形時の流動性が有効に発現しない。特に薄肉成形品を成形した場合、成形品表面にフローマークや構成要素

【A】、【B】の浮き出し等が発生し、表面平滑性が損なわれると共に、強いウェルドラインが発生し、外観品位が大きく劣るものを提供する可能性がでてくる。また、 η_r が1.5未満の場合は流動性には優れるものの、力学的特性（特に衝撃強度、伸度など）に劣るだけでなく、低分子量成分が多くなるため成形時にガスが大量に発生し、逆に成形性を阻害する場合があるため好ま

しくない。より好ましくは η_r が1.8~2.6の範囲であり、更に好ましくは η_r が2~2.5の範囲であるポリアミド樹脂である。 η_r が2.1~2.4の範囲であるポリアミド樹脂がとりわけ好ましい。ここで、硫酸相対粘度 η_r は、98%硫酸で溶液濃度が1g/100mlになるように溶かした後、25℃の恒温槽内でオストワルド粘度計で流下速度を測定し、98%硫酸に対する試料溶液の粘度比（流下秒数比）で表される。

【0072】本発明で使用するポリアミド樹脂として更に有用なものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/ナイロン66の共重合体、それらの混合物、および/もしくは芳香族含有ポリアミド樹脂が挙げられる。

【0073】ここで芳香族含有ポリアミドとは、分子鎖中に芳香環を有しているものを指し、一般的にはジアミン、もしくはジカルボン酸などの原料の内、一方が芳香環を有し、他方が α 、 ω -直鎖脂肪族であるものなどを指す。かかる芳香族含有ポリアミド樹脂として、更に有用なものとしては、ナイロンXD6、ナイロン6T/6I、またはナイロン66/6I/6コポリマー、およびそれらの混合物などが挙げられ、一層有用なものとしては、メタキシリレンジアミドとアジピン酸との縮重合体であるポリメタキシリレンジアミドが挙げられる。

【0074】本発明で使用するポリアミド樹脂としてとりわけ有用なものとしては、ナイロン6および/またはポリメタキシリレンジアミドが挙げられる。ナイロン6を使用した場合、薄肉成形性（成形時の流動性）を更に一層高く発現することができる。また、ポリメタキシリレンジアミドを使用した場合、成形後の成形品収縮が抑制され、ヒケやウェルド部の膨らみなど外観上の欠陥を最小限に留めることができ、外観品位に優れる。

【0075】特にナイロン6などの脂肪族ポリアミド樹脂とポリメタキシリレンジアミドなどの芳香族含有ポリアミド樹脂とを併用する場合、その配合比率は、ポリアミド樹脂全量を100重量%とした場合、脂肪族ポリアミド樹脂が10~100重量%であることが好ましく、より好ましくは脂肪族ポリアミド樹脂が30~100重量%、更に好ましくは脂肪族ポリアミド樹脂が60~100重量%である。脂肪族ポリアミド樹脂の配合比率が該範囲をよりも少ない場合、衝撃強度、引張強度などの力学的特性のバランスのとれた材料が得られないので好ましくない。

【0076】脂肪族ポリアミド樹脂と芳香族含有ポリアミドとを併用する使用する場合、それらの混合形態に関して特に制限はないが、両成分がお互いに相溶し、両樹脂が海島構造などの相分離した形態をとらないことが本発明の効果を十分に発現するため好ましい。また、それらの混合方法に関しても特にその制限はないが、両樹脂成分を十分に相溶させるために、2軸押出機を用いて混合する方法を利用するのが好ましい。なお、両樹脂の混

合において、構成要素〔A〕、〔B〕は同時に混合されても、別途混合されてもよい。

【0077】本発明の導電性樹脂組成物には、その目的に応じて、充填材、難燃剤（例えば、リン系（好ましくはポリリン酸アンモニウム、芳香族ホスフェート、赤リン）、金属水酸化物系（好ましくは水酸化マグネシウム）、ハロゲン系（好ましくは臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカボネート）、窒素系（好ましくはメラミンシアヌレート塩）、シリコン系（好ましくはポリオルガノシロキサン樹脂状重合体または共重合体）、など）、難燃助剤（例えば、フッ素系（好ましくはPTFE）、など）、顔料、染料、滑剤、離型剤、相溶化剤、分散剤、結晶核剤（例えばマイカ、タルク、カオリンなど）、可塑剤（例えばリン酸エステルなど）、熱安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、発泡剤、抗菌剤、制振剤、防臭剤、摺動性改質剤、導電性付与剤、帯電防止剤（例えばポリエーテルエステルアミドなど）等の任意の添加剤を、単独でも、2種類以上ブレンドしたものでも使用することができる。

【0078】ここでいう充填材とは、力学的特性（例えば引張強度、弾性率、伸度、衝撃強度、線膨張率、熱変形温度など）、熱的特性（例えば熱膨張率、熱伝導率など）、成形加工性（例えばスクリーへの嚙込、粘度、充填度、成形収縮、バリ、ヒケ、表面平滑性など）、比重、異方性などの制御や、コストの低減など、本発明の導電性樹脂組成物に用途に応じた効果を付与するために配合される。かかる充填材としては、例えば、マイカ、タルク、カオリン、セリサイト、ベントナイト、ゾノトライト、セピオライト、スメクタイト、モンモリロナイト、ワラステナイト、シリカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸亜カルシウム、ホウ酸アルミニウム、ウイスカ、チタン酸カリウム、ウイスカ、高分子などを使用できる。これらの充填材は単独でも、2種類以上ブレンドしたものでもよい。かかる充填材の形状は粒子状（中実、中空）、粉末状、鱗片状、フレーク状、バルーン状、ウイスカ状（二次元、三次元）、繊維状、などの任意の形状を目的に応じて選択できる。また、かかる充填材は天然型であっても、合成型であってもよく、目的に応じて任意に選択できる。樹脂中での分散性、力学的特性、コスト、導電性などのバランスから、ガラス繊維、ワラステナイト、モンモリロナイト、酸化チタン、チタン酸カリウムが好ましい。特にガラス繊維を用いる場合は、連続糸で配合されても、連続繊維で配合した後に切断しても、不連続糸で配合されてもよいが、特に後述の長繊維ペレットの形態で配合されているのが好ましい。

【0079】かかる充填材などは、表面処理剤で表面処理がしてあっても、無処理でもよい。表面処理剤としては、例えば、ステアリン酸などの飽和高级脂肪酸、オレイン酸などの不飽和高级脂肪酸、そのアルカリ金属塩、オルトリン酸とステアリルアルコールとのモノ、またはジエステルであって、それらの酸、またはアルカリ金属塩などのリン酸部分エステルなどが挙げられる。また、樹脂との接着性向上のために、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤、チタネートカップリング剤、ウレタン系、アミド系などの高極性樹脂で被覆してもよく、集束のために、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、アミド系樹脂、アクリル系樹脂、フェノール系樹脂、液晶性樹脂などで被覆されていてもよい。より好ましくは、成形中に樹脂と化学的相互反応を起こさない表面処理剤で表面処理が施されているのがよい。成形中に化学的相互反応を起こす表面処理が施されている場合、成形時の流動性に劣り、本発明の効果を十分に発現できない可能性がある。表面処理剤の表面処理量は、充填材など100重量部当たり0.1~10重量部が好ましく、0.5~5重量部がより好ましい。

【0080】また、かかる充填材などは、膨潤化剤により膨潤されていてもよいし、有機化剤により有機化されていてもよい。膨潤化剤または有機化剤としては、イオン交換などにより充填材などを膨潤化または有機化し得るものなら特に制限はなく、具体的にはε-カプロラクタム、12-アミノドデカン酸、12-アミノラウリン酸、アルキルアンモニウム塩（ジメチルジアルキルアンモニウムなど）などが挙げられる。特にポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアセタール樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂などに膨潤化もしくは有機化された充填材（好ましくはモンモリロナイト、マイカ、サボナイト、ヘクトライト、セピオライト）が配合されていると、充填材のナノオーダーでの分散が可能となり、より少ない配合量で所望の特性が得られるため好ましい。

【0081】なお、本発明の導電性樹脂組成物に上記充填材、導電性付与剤、難燃剤などを配合する場合には、樹脂などに予め押出機などにより混練してもよいし、樹脂組成物とは別にドライブレンド、塗布などにより配合してもよい。また、樹脂の重合時に予め混合しておいてもよい。

【0082】次に、本発明の導電性樹脂組成物を用いなる成形品は、例えばプレス成形、射出成形（射出圧縮成形、ガスアシスト射出成形、インサート成形など）、ブロー成形、押出成形、トランスファー成形（RTM成形、RIM成形、SCRIMP成形など）、フィラメントワインディング成形などの成形方法によって成形され、かかる成形に用いられる成形材料の形態としては、BMC、SMC、スタンバブルシート、プリプレグ（ス

トランド状、シート状、テープ状など)、ペレットなどの例を挙げることができる。これらの中で好ましい成形方法は、生産性の高いプレス成形、射出成形である。

【0083】本発明の導電性成形品をプレス成形にて成形する場合には、本発明の導電性樹脂組成物は、ストラ
10 ンド、テープ、シートのいずれかの形態を有している成形材料として用いるのが好ましい。特に該構成要素

【A】として炭素繊維を用いた場合、前記形態を有する樹脂組成物の中の炭素繊維は、連続糸を用いて炭素繊維の長さが成形材料の長さとはほぼ同一になるように、成形材料の長手方向にはほぼ平行に配列されていてもよく、チョップド糸やミルド糸に代表される不連続糸を用いて成形材料中にランダムに配置されていてもよい。成形材料中の炭素繊維が連続糸である場合、より高い導電性、力学的特性を有する成形品を得られるため好ましい。ここで、少なくとも樹脂を含む本発明中の各成分は、炭素繊維中に含浸されていても、コーティングされていてもよいし、炭素繊維上に塗布されていてもよい。

【0084】かかる炭素繊維が含浸される場合、例えば、(1)樹脂のエマルジョン、サスペンション、溶液あるいは溶解物の入った含浸槽中を用いて、樹脂などの各成分を含浸させる方法、(2)樹脂粉末などを炭素繊維束中に分散させた後に加熱して、樹脂などの各成分を含浸させる方法、(3)溶解樹脂を押し出したクロスヘッドダイを用いて、炭素繊維束を引き抜きながら、樹脂などの各成分を含浸させる方法、などの含浸方法を利用することができるが、本発明で用いられる各成分を均一、かつ所望量配合するためには、上記(3)に記載の含浸方法を用いることが好ましい。但し、この含浸方法を利用する場合、炭素繊維の強度、伸度が高いものでなければ、導電性、力学的強度の高い成形品が得られないだけでなく、成形材料の高い生産性が達成しにくいという問題点を有する。

【0085】かかる炭素繊維がコーティングされる場合、少なくとも炭素繊維束からなる芯部と、少なくとも樹脂からなる鞘部とからなる芯鞘型の構造を有する形態のものが好ましい。前記芯鞘型の形態を有する場合、炭素繊維束は最も配合量が多い樹脂の溶解粘度以下の溶解粘度を有する樹脂(以下、低粘度樹脂と記す)で予め含浸され、炭素繊維と低粘度樹脂との複合体を形成した後、少なくとも最も配合量が多い樹脂を含む本発明中の各成分でコーティングされていることが好ましい。本発明の導電性樹脂組成物としては、上記芯鞘型の構造を有する成形材料として用いるのが、本発明の効果を最大限に発現できるためとりわけ好ましい。

【0086】かかる低粘度樹脂とは、最も配合量が多い樹脂と同一(同一の場合、「低粘度樹脂」との名称は不自然ではあるが、便宜上この名称を用いる)であっても異なってもよいが、より成形材料の生産性を高くするために、最も配合量が多い樹脂より低い溶解粘度の樹脂で

あるのが好ましい。かかる低粘度樹脂としては、例えばアクリル系樹脂(例えばスチレン/アクリル酸、エチレン/メタクリル酸、スチレン/メチルメタクリレートなどの共重合樹脂)、スチレン系樹脂(例えばスチレン/ブタジエンなどの共重合樹脂)、フェノール系樹脂(例えばフェノールノボラック、クレゾールノボラック、オクチルフェノール、フェニルフェノール、ナフトールノボラック、フェノールアララルキル、ナフトールアララルキル、アルキルベンゼン変性フェノール、カシュー変性フェノール、テルペン変性フェノールなど)、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、液晶性樹脂、アルコールまたは水溶性樹脂、あるいは最も配合量の多い樹脂よりも低分子量である樹脂が挙げられ、これらから選ばれる少なくとも1種類、もしくはそれらを複数種併用したものも使用することができる。

【0087】本発明の導電性成形品を射出成形にて成形する場合には、本発明の導電性樹脂組成物は、ペレットの形態を有しているのが好ましい。本発明でいうペレットとは、前述のストランド、テープ、シートのいずれかの形態を有する本発明の成形材料を、所望長さに切断したものを指す。また、少なくとも構成要素【A】、

【B】とを含み前記低粘度樹脂や構成要素【C】などでベレタイズされたペレットと、構成要素【A】、【B】とを含まないペレット(例えば構成要素【C】のみ)とをドライブレンドすることによって得られたものも同様にペレットと呼ぶ。なおベレタイズとは、上述の成形材料の形成方法だけに限定されず、一般的なコンパウンド(例えば、押出機を用いて各構成要素など必要な成分を一括して押し出して切断する方法)などの任意の方法で樹脂組成物をペレットの形態にすることを指す。

【0088】本発明で用いられるペレットを成形してなる導電性成形品が、高い導電性、力学的特性(衝撃強度、剛性等)を兼ね備えるためには、特に該構成要素

【A】として炭素繊維を用いた場合、成形品中の炭素繊維の長さを長くすることが有効であるが、そのためには前記ペレットが長繊維ペレットの形態をとることが好ましい。かかる長繊維ペレットは、例えば、切断する前のストランド、テープ、シート中の炭素繊維が、長手方向に配列された連続糸であるものを切断することにより、炭素繊維が連続した繊維束である長繊維ペレットが得られる。ペレットにおいて、炭素繊維が連続した繊維束であるとは、ペレット中にはペレット内部で途中で切断されていたり、ペレット全長よりも有意に短い炭素繊維が実質的に含まれないことである。その全長よりも短い炭素繊維の量について、特に規定されているわけではないが、全ペレットの70重量%以上のペレットが、ペレット全長の50%以下の長さの炭素繊維の含有量が30重量%以下(好ましくは20重量%以下)であることが好ましい。尚、ペレット全長とはペレット中の強化繊維配向方向の長さである。本発明で用いられる長繊維ペレ
50

トとしては、前述の芯鞘型の構造を有するストランド、テープ、シート状の成形材料を切断した芯鞘型の長繊維ベレットが、本発明の効果を最大限に発現できるためとりわけ好ましい。

【0089】また、長繊維ベレットとそれ以外のベレット（例えば、ベレット中で不連続な繊維やカーボンブラックなどを含むベレット、あるいは、炭素繊維などを含まないベレット）とをドライブレンドしたもの、同様に長繊維ベレットに含まれる。ドライブレンドする時のブレンド比は、全ベレット中に含まれる炭素繊維（連続繊維や不連続繊維など）を100重量%とした場合、ベレット中で連続繊維である炭素繊維が50重量%以上となるようにするのが好ましい。50%未満である場合、長繊維ベレットの形態をとる効果を十分に発現しにくい。より好ましくは70重量%以上であり、更に好ましくは80重量%以上である。

【0090】本発明で用いられる長繊維ベレットのベレット長さとしては、2～26mmの範囲であると、成形品中の炭素繊維長さを長くすることができるため好ましい。より好ましくは4～15mmの範囲であり、更に好ましくは5～10mmの範囲である。また、その配合形態は特に制限されないが、特に構成要素[A]として炭素繊維を用いた場合、少なくとも構成要素[C]を含み、構成要素[A]、[B]とを含まなくてもよいベレットと、低粘度樹脂で炭素繊維束を含浸して形成した複合体を少なくとも最も配合量の多い樹脂でコーティングした芯鞘型の長繊維ベレットとをドライブレンドしたものが、生産性を高くすることができるため好ましい。さらに好ましくは、少なくとも樹脂、難燃剤などをコンパウンドしている炭素繊維を含まなくてもよいベレットと、予め低粘度樹脂として上述のフェノール系樹脂により炭素繊維束が含浸された複合体を、少なくとも最も配合量の多い樹脂、難燃剤などでコーティングした芯鞘型の長繊維ベレットとを、ドライブレンドしたものが挙げられる。

【0091】本発明の導電性成形品の好ましい成形方法は、生産性の高いプレス成形、射出成形であることは前述の通りである。特に射出成形により成形された導電性成形品において、高い導電性、力学的特性（特に強度、衝撃強度）を同時に達成するためには、特に構成要素

[A]として炭素繊維を用いた場合、成形品中の炭素繊維の長さを長くすることが有効であるのは上述の通りであるが、この場合、成形条件、射出成形機および金型の影響を考慮しなければならない。成形条件に関していえば、背圧が低いほど、射出速度が遅いほど、スクリュウ回転数が遅いほど、成形品中の炭素繊維の長さが長くなる傾向があり、特に背圧は、計量性が不安定にならない程度に、できるだけ低く設定するのが好ましく、具体的には0.1～1MPaの範囲が好ましい。射出成形機については、ノズル径が太いほど、ノズルのテーパ角度

が小さいほど、スクリュウ溝深さが深いほど、圧縮比が低いほど、成形品中の炭素繊維の長さが長くなる傾向があるため好ましい。特に圧縮比は、炭素繊維の分散不良が発生しない程度にできるだけ低く設定するのが好ましく、具体的には1～2.2の範囲が好ましい。金型については、スプルー径、ランナー径、ゲート径を大きくするほど、成形品中の炭素繊維の長さが長くなる傾向があるため好ましい。

【0092】前述の成形方法により得られた本発明の導電性成形品が、高い導電性、力学的特性を兼ね備えるためには、特に構成要素[A]として炭素繊維を用いた場合、成形品中に含まれる炭素繊維の総量を100重量%とすると、少なくともその3重量%が1～15mmの範囲の繊維長を有すと導電性、力学的特性（特に衝撃強度、引張強度など）に著しく優れるため好ましい。より好ましくは、少なくともその5重量%が1～10mmの範囲の繊維長を有する場合であり、一層好ましくは少なくともその5重量%が1～7mmの範囲の繊維長を有する場合である。とりわけ好ましくは、少なくともその8重量%が1～7mmの範囲の繊維長を有する場合である。

【0093】本発明における導電性成形品は、上述の通り構成要素[A]だけでなく、少量の構成要素[B]に起因して高い導電性を達成できるため、体積固有抵抗値が、100Ω・cm以下である導電性成形品として用いるのが最適である。体積固有抵抗値が100Ω・cmを越える場合、電磁波シールド材などの用途には適応しにくく、用途が限定されるといった問題を有する。より好ましい体積固有抵抗値は10Ω・cm以下であり、更に好ましい体積固有抵抗値は5Ω・cm以下である導電性成形品として用いるのが本発明の効果をより発揮できる。とりわけ好ましくは、0.5Ω・cm以下である。

【0094】ここでいう体積固有抵抗値とは、直方体形状を有している試験片の導電ペーストを塗布された両端部の電気抵抗値から、測定機器、治具などの接触抵抗値を減じた値について、前記試験片の端面面積を乗じ、試験片長さで除することにより算出する。本発明では、単位はΩ・cmを用いた。

【0095】本発明における導電性成形品は、構成要素[A]だけでなく、少量の構成要素[B]に起因して高い導電性だけでなく、低い比重をも達成できるため、ASTM D 792規格における比重が、1～1.7の範囲である導電性成形品として用いるのが最適である。好ましくは1.1～1.6の範囲、特に好ましくは1.1～1.5の範囲である導電性成形品として用いるのが本発明の効果をより発揮できる。とりわけ1.1～1.4の範囲であるのが好ましい。

【0096】本発明における導電性成形品は、特に構成要素[A]として炭素繊維を用いた場合、高い導電性だけでなく、主に炭素繊維、更には繊維長の長い炭素繊維

維に起因する高い衝撃強度を兼ね備えているため、ASTM D 256規格におけるIzod衝撃強度が、1/8インチ厚で70~250J/mの範囲である導電性成形品として用いるのが最適である。好ましくは80~200J/mの範囲、特に好ましくは85~180J/mの範囲である導電性成形品として用いるのが本発明の効果をより発揮できる。

【0097】本発明における導電性成形品は、特に該構成要素[A]として炭素繊維を用いた場合、高い導電性だけではなく、主に炭素繊維に起因する高い剛性を兼ね備えているため、ASTM D 790規格(スパン間距離L/板厚D=16)において、板厚1/4インチでの曲げ剛性が8~40GPaの範囲である導電性成形品として用いるのが最適である。好ましくは10~30GPaの範囲、特に好ましくは12~25GPaの範囲である導電性成形品として用いるのが本発明の効果をより発揮できる。

【0098】本発明における導電性成形品は、高い導電性に加え、薄肉成形性(成形時の流動性)を兼ね備えているので、従来の導電性成形品より肉厚を薄くすることが可能であり、肉厚が0.3~4mmの範囲である導電性成形品として用いるのが最適である。好ましくは、肉厚0.5~3mm、更に好ましくは0.6~2mm、とりわけ好ましくは肉厚0.7~1.6mmの範囲である導電性成形品として用いるのが本発明の効果をより発揮できる。ここでいう肉厚とは、成形品のうち、リブ部分やボス部分などの突起物などを除いた平板部分の肉厚を指す。

【0099】本発明における導電性成形品の用途としては、高い導電性、成形性、力学的特性(特に剛性)が求められる電子・電気機器、OA機器、家電機器、自動車用部材、例えばハウジングやその部品などが挙げられる。本発明の導電性成形品は、高い剛性、軽量化、電磁波シールド性などが達成できるため、特に携帯用の電子・電気機器のハウジングなどの用途に有効である。より具体的には、ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA(電子手帳などの携帯情報端末)、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機、インバーターなどのハウジングなどに好んで使用される。

【0100】また、高い導電性を有しているため、少量の構成要素[A]、少量の構成要素[B]の配合で帯電/放電防止性を付与することができ、それらの特性が必要とされる部材、例えばICトレイ、シリコンウェハー運搬用バスケット、電着塗装などの塗装向け部品などへの適応にも有用である。

【0101】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。

【0102】まず、各実施例の実施に当たり、導電性樹

脂組成物およびそれを成形してなる導電性成形品の評価項目、およびその方法は下記の通りとした。

【0103】得られた導電性成形品の評価項目、およびその方法は下記の通り。

【0104】(A)構成要素[B]の配合量

下述の(Ba)項記載の方法にて成形された試験片について、下記手順に従い定量分析を行った(単位は $\mu\text{g/g}$)。なお、アルカリ土類金属、遷移金属、3B、4B、5B族元素についてはICP発光分光分析、アルカリ金属についてはICP発光分光分析と原子吸光分析との併用により定量分析を行った。なお本発明では、ICP発光分光分析には日立社製ICP発光分光分析装置P-4000形(超音波ネブライザー使用)を、原子吸光分析には日立社製偏光ゼーマン原子吸光分析装置180-80を、低温灰化にはヤマト化学製ブラズマリアクターPR41を用いた。

【0105】(Aa)ICP発光分光分析

(Aa1)樹脂組成物もしくは成形品をブラズマリアクターにより低温灰化して樹脂成分を除去した残分、もしくは樹脂組成物もしくは成形品の樹脂成分が可溶性溶媒(例えば硝酸、硫酸など)による加熱溶解などにより樹脂成分を除去する。

(Aa2)前記残分について、残分が可溶性溶媒(例えば希硝酸、王水など)にて加熱溶解して可溶性成分を抽出する。

(Aa3)前記抽出液を冷却、濾過し、濾液を定容として分析を行った。

【0106】(Ab)原子吸光分析

(Ab1)特にアルカリ金属について定量分析する場合、前記(Aa3)項記載の濾液について定容として分析を行った。

【0107】(B)成形品の特性

(Ba)体積固有抵抗

ファンゲートにて射出成形した試験片(幅12.7mm×長さ65mm×厚さ2mm)について、絶乾状態(水分率0.1%以下)にて、下記手順に従い測定した(単位は $\Omega\cdot\text{cm}$)。なお射出成形は、シリンダ温度280℃、金型温度70℃にて行った。

(Ba1)まず、幅×厚さ面に導電性ペースト(日本アチソン(株)製Electrodag415)を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させる。

(Ba2)次いで、その面を銅製電極に圧着し、電極間の電気抵抗値をデジタルマルチメーター(FLUKE社製)にて測定する。

(Ba3)前記電気抵抗値から測定機器、治具等の接触抵抗を減じた値に、導電性ペースト塗布面の面積を乗じ、その値を試験片長さで除したものを体積固有抵抗値とする。

【0108】(Bb)比重

ASTM D 792規格に準拠した比重にて評価し

た。なお、評価は上述(Ba)項記載の方法にて成形された試験片について行った。

【0109】(Bc) 衝撃強度

ASTM D 256規格に準拠したモールドノッチ有りIzod衝撃強度にて評価した(単位はJ/m)。用いた試験片の板厚は1/8インチ厚で、水分率0.1%以下で試験に供した。なお射出成形は、シリンダ温度280℃、金型温度70℃にて行った。

【0110】(Bd) 曲げ剛性

ASTM D 790規格(スパン間距離L/板厚D=16)に準拠した曲げ剛性にて評価した(単位はGPa)。用いた試験片の板厚は1/4インチ厚で、水分率0.1%以下で試験に供した。なお射出成形は、シリンダ温度280℃、金型温度70℃にて行った。

【0111】(Be) 外観品位

ファンゲートにて、幅150mm×長さ150mm×厚さ1mmの薄肉平板を成形(下記の(Ca)項参照)し、表面光沢の有無、ヒケ、ウェルド、構成要素

[A]、[B]の浮き・分散などの欠陥について、

◎(前述欠陥なし)、

○(前述欠陥のいずれか1つ有する)、

△(前述欠陥をいずれか2つ有する)、

×(前述欠陥を全て有する)、

により相対的に評価した。なお射出成形は、シリンダ温度290℃、金型温度70℃にて行った。

【0112】(C) 薄肉成形性

(Ca) 射出圧力

ファンゲートにて、幅150mm×長さ150mm×厚さ1mmの薄肉平板を射出成形する際の射出圧力で、薄肉成形性を評価した(単位はMPa)。射出圧力が低いほど、薄肉成形性(成形時の流動性)に優れるといえる。なお射出成形は、射出成形機J150E11-P(日本製鋼所製)を用いて、シリンダ温度290℃、金型温度70℃にて行った。

【0113】(実施例1) まず、構成要素[A]である連続した炭素繊維束を200℃に加熱しながら開繊させ、熔融させたフェノール系樹脂をギアポンプにて計量し、カーテンコータにて塗布した。次いで、フェノール系樹脂の熔融温度より50℃高い温度に加熱した雰囲気中の複数のスクイーズバーを通過させることによりフェノール系重合体を炭素繊維束中に十分含浸させ、連続した炭素繊維束とフェノール系重合体との複合体を得た(含浸工程)。

【0114】次に、構成要素[B]と構成要素[C]とを所望の比率にてドライブレンドした後にホッパーに投入し、2軸押出機を用いて熔融混練し、マスターベレット1を得る。前記マスターベレット1を1軸押出機を用いてその先端に取り付けられた被覆ダイ中に十分熔融混練された状態で押し出すのと同時に、構成要素[C]の熔融温度より80℃低い温度以下まで冷却した前記複合

体を前記被覆ダイ中に連続して供給することにより、構成要素[B]と熔融した構成要素[C]とを前記複合体の表面に被覆し、連続繊維強化樹脂ストランドを得た(コーティング工程)。

【0115】その後、前記連続繊維強化樹脂ストランドを100℃以下まで冷却し、カッターを用いて7mmに切断して芯鞘型の長繊維ベレットを得た(切断工程)。前述芯鞘型の長繊維ベレットの製造は、含浸工程、コーティング工程、切断工程についてそれぞれ連続してオンラインで行った。

【0116】得られた前記芯鞘型の長繊維ベレットを、80℃にて5時間以上真空中で乾燥させた後、上述(A)～(C)項の各試験に供した。

【0117】(実施例2) 以上に説明した実施例1において、構成要素[A]として炭素繊維とカーボンブラックを併用したこと以外は実施例1と同様の方法で芯鞘型の長繊維ベレットを得た。また、構成要素[A]であるカーボンブラックは、予め2軸押出機を用いて所望の比率にて構成要素[C]と熔融混練し、マスターベレット2を得た後、前記マスターベレット1と所望の比率にてドライブレンドして、一軸押出機にて押し出し、前記複合体に被覆することにより配合した。

【0118】なお、実施例1と同様の方法で上述(A)～(C)項の各試験に供した。

【0119】(実施例3～5) 以上に説明した実施例2において、構成要素[B]、[C]の種類を変更したこと以外は実施例2と同様の方法で芯鞘型の長繊維ベレットを得た。

【0120】なお、実施例1と同様の方法で上述(A)～(C)項の各試験に供した。

【0121】(比較例1) 以上に説明した実施例1において、構成要素[B]を配合しなかったこと以外は実施例1と同様の方法で芯鞘型の長繊維ベレットを得た。

【0122】なお、実施例1と同様の方法で上述(A)～(C)項の各試験に供した。

【0123】(実施例6) まず、構成要素[A]としてチョップド糸にされた炭素繊維とカーボンブラック、構成要素[B]、構成要素[C]を2軸押出機にて、熔融した構成要素[B]、[C]を炭素繊維に含浸させながら押し出し、炭素繊維としては不連続のもののみを含有する前述のようにして得られた不連続繊維強化樹脂ガットを得た(含浸工程)。次いで、前記不連続繊維強化ガットを100℃以下まで冷却し、カッターを用いて5mmに切断してベレットを得た(切断工程)。前述ベレットの製造は、含浸工程、切断工程をそれぞれ連続してオンラインで行った。

【0124】なお、実施例1と同様の方法で上述(A)～(C)項の各試験に供した。

【0125】(比較例2) 以上に説明した実施例6において、構成要素[A]として炭素繊維を配合しないかわ

りに、構成要素[B]としてチョップド糸にされたステンレス鋼繊維を用いたこと以外は実施例6と同様の方法でペレットを得た。

【0126】なお、実施例1と同様の方法で上述(A)～(C)項の各試験に供した。

【0127】(比較例3)以上に説明した実施例6において、構成要素[B]を配合しなかったこと以外は実施例6と同様の方法でペレットを得た。

* 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
各成分の配合率(重量%)						
構成要素[A]						
CF	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
CB	—	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0
構成要素[B]						
Li	0.5	0.5	—	—	—	—
Ti	—	—	0.5	—	—	—
Ag	—	—	—	0.5	0.5	0.5
SUS	—	—	—	—	—	—
構成要素[C]						
N6	76.0	71.0	71.0	61.0	—	—
MXD6	—	—	—	10.0	—	—
PC/ABS	—	—	—	—	73.0	76.5
T/P1	3.5	3.5	3.5	3.5	—	—
T/P2	—	—	—	—	3.5	—
(A) 構成要素[B]の量(μg/g)	—	—	—	—	—	—
(Aa) ICP発光分光分析	4960	5090	5160	4620	5210	4890
(Ab) 原子吸光分析	—	—	—	—	—	—
(B) 成形品の特性						
(Ba) 体積固有抵抗(Ω・cm)	0.12	0.09	0.10	0.11	0.12	0.27
(Bb) 比重	1.23	1.26	1.26	1.25	1.24	1.24
(Bc) 衝撃強度(J/m)	86	90	87	104	90	60
(Bd) 曲げ剛性(GPa)	14.1	14.8	14.6	15.1	13.8	11.9
(Be) 外観品位	○	◎	◎	◎	○～◎	◎
(C) 断肉成形性						
(Ca) 射出圧力(MPa)	11.8	12.8	12.5	13.8	14.1	8.1

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
各成分の配合率(重量%)			
構成要素[A]			
CF	20.0	—	20.0
CB	—	—	3.0
構成要素[B]			
Li	—	—	—
Ti	—	—	—
Ag	—	—	—
SUS	—	30.0	—
構成要素[C]			
N6	76.5	70.0	—
MXD6	—	—	—
PC/ABS	—	—	77.0
T/P1	3.5	—	—
T/P2	—	—	—
(A) 構成要素[B]の量(μg/g)			
(Aa) ICP発光分光分析	20未満	10 ² 以上	20未満
(Ab) 原子吸光分析	20未満	—	20未満
(B) 成形品の特性			
(Ba) 体積固有抵抗(Ω・cm)	0.62	2160	8.74
(Bb) 比重	1.23	1.63	1.24
(Bc) 衝撃強度(J/m)	83	43	51
(Bd) 曲げ剛性(GPa)	14.0	9.0	11.9
(Be) 外観品位	△～○	△～○	◎
(C) 断肉成形性			
(Ca) 射出圧力(MPa)	11.1	7.2	8.1

なお、表1における各成分の表記は下記に準じる。

【0131】構成要素[A]

CF: PAN系炭素繊維[平均短繊維径=7μm、引張破断伸度=2.1%、Lc=1.9nm、表面官能基(O/C)=0.07]

CB: カーボンブラック[I₂/I₁=0.68、I₂/I₃=0.60]

構成要素[B]

* 【0128】なお、実施例1と同様の方法で上述(A)～(C)項の各試験に供した。

【0129】実施例1～6で用いた樹脂組成物中の各構成要素の配合率、および評価結果を表1に、比較例1～3で用いた樹脂組成物中の各構成要素の配合率、および評価結果を表2に示す。

【0130】

【表1】

Li: 塩化リチウム

Ti: チタン粒子[東邦チタニウム(株)製Ti粒子: 平均粒径=20μm以下]

Ag: 銀フレーク[福田金属箔粉工業(株)製シルコートAgC-209: 50%平均粒径=8μm]

30 SUS: ステンレス鋼繊維[日本精線(株)製ナスロントウ: 平均単繊維直径=8μm]

構成要素[C]

N6: ナイロン6樹脂[η_r=2.35]

MXD6: ポリメタキシリレンアジバミド[η_r=2.2]

PC/ABS: ポリカーボネート樹脂とABS樹脂とのポリマーアロイ樹脂[帝人化成(株)製マルチロンT-3000]

フェノール系樹脂

40 T/P1: テルベン/フェノール共重合樹脂[ヤスハラケミカル(株)製YP90L]

T/P2: テルベン/フェノール共重合樹脂[ヤスハラケミカル(株)製マイティーエース G-150]

表1、2の結果から以下のことが明らかである。

【0132】1. 構成要素[B]の効果(実施例1～3と比較例1、2との比較、実施例6と比較例3との比較)

構成要素[B]を配合していない比較例1(または比較例3)に比べて、本発明の構成要素[B]を配合している実施例1～3(または実施例6)は、導電性が著しく

高い成形品を得ることができ、その優位性は明らかである。

【0133】また、構成要素[B]として金属繊維を大量に配合した比較例2に比べて、実施例1～3は、構成要素[B]の配合率、および配合形態が最適であるため、比重の増加を最小限に抑えることができ、かつ高い導電性を得ることができた。比較例2の導電性が良くなかった理由は、主には長繊維ベレットではなかったため、ステンレス鋼繊維の長さが短くなりすぎたことによると考えられる。

【0134】2. カーボンブラックの効果(実施例1と実施例2、3との比較)

カーボンブラックを配合していない実施例1に比べて、本発明のカーボンブラックを配合している実施例2、3は、より一層導電性に優れた成形品を得ることができ、その更なる優位性は明らかである。

【0135】3. 構成要素[C]の効果(実施例4と比較例1との比較)

芳香族含有ポリアミド樹脂を配合していない比較例1に比べて、本発明の芳香族含有ポリアミド樹脂を配合している実施例4は、ヒケ、ウェルドなどを最小限に抑えることができるため、外観品位に大幅に優れた。

【0136】4. 長繊維ベレットの効果(実施例5と比*

$$\text{(数式2)} \quad lw = \Sigma (Ni \times li^2) / \Sigma (Ni \times li)$$

本発明では、lwを測定する際の樹脂を除去する方法として、樹脂のみを溶解させ、含有される炭素繊維は溶解させない溶媒などに成形品を一定時間浸漬し、樹脂を十分溶解させた後、濾過などにより炭素繊維と分離する手法を採用した。

【0138】上記比較から、導電性、力学的特性に及ぼす成形品中の炭素繊維の長さの重要性は明らかであり、本発明で用いられる導電性樹脂組成物としては、長繊維ベレット、とりわけ芯鞘型の長繊維ベレットの形態をとることが好ましい。

【0139】

【発明の効果】本発明の導電性樹脂組成物は、構成要素[B]の配合率を、ICP発光分光分析法または原子吸光分析法による測定で、20～10000μg/gと範囲とし、構成要素[B]の配合率、およびその配合形態を最適なものとした。この導電性樹脂組成物により、高い導電性、力学的特性(特に衝撃強度、剛性など)、外観品位を有する成形品を得ることができ、かつ成形性

* 較例3との比較)

通常のベレットを用いた比較例3に比べて、芯鞘型の長繊維ベレットである実施例5は、得られた成形品の導電性、力学的特性(特にIzod衝撃強度)を著しく改善することができ、各特性をより高い次元で兼ね備えた成形品を得ることができる。これは、比較例3よりも実施例5の方が、構成要素[A]として配合された炭素繊維の長さが成形品中で長いことによる。

【0137】つまり、実施例5の成形品中の重量的平均繊維長さlw=0.431mm(1mm～7mmの範囲である繊維が8重量%以上)であったのに対して、比較例4の場合には、lw=0.202mm(1mm以上の炭素繊維は1重量%未満)であったことによる。なお、lwの算出は、成形品から炭素繊維のフィラメントのみを、任意に少なくとも400以上抽出し、その長さを1μm単位まで光学顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡にて測定して、下記の(数式1)、もしくは(数式2)を用いて算出した。但し、Wiは長さliの炭素繊維の重量、Niは長さliの炭素繊維の数とする。

$$\text{(数式1)} \quad lw = \Sigma (Wi \times li) / \Sigma Wi$$

(数式1)は一定直径の炭素繊維に対しては、(数式2)の様に表すことができる。

(成形時の流動性など)に優れた低比重の導電性樹脂組成物およびそれにより成形された成形品を得ることができる。

【0140】このような導電性樹脂組成物およびそれらから得られた成形品は、特に電気・電子機器やOA機器や家電機器用途類、自動車用途のハウジングやそれらの部品などを始め、前記特性を必要とする幅広い産業分野に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電性樹脂組成物に配合されるカーボンブラックのラマンスペクトルの一例図である。

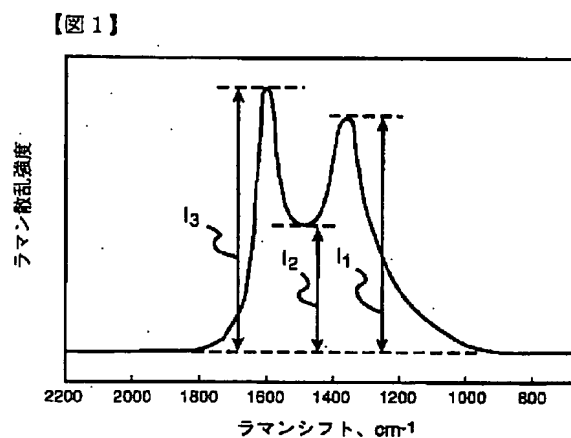
【符号の説明】

I₁ : ラマンシフト1360cm⁻¹付近に現れるラマン散乱強度の極大値

I₂ : ラマンシフト1480cm⁻¹付近に現れるラマン散乱強度の極小値

I₃ : ラマンシフト1580cm⁻¹付近に現れるラマン散乱強度の極大値

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA001 BB001 BC001 BD031
BG051 BN151 CB001 CC001
CD001 CE001 CF001 CG001
CH071 CH091 CL001 CM041
CN021 CN031 DA016 DA026
DA036 DA067 DB017 DC007
DD027 DE047 DE187 DF017
DG027 EG007 FA016 FA046
FA086 FB086 FB096 FB166
FB236 FB266 FD010 FD116
FD117 FD130 GQ02